

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-196479

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
C08F 2/46
C08F299/00
G03F 7/038

(21)Application number : 2000-395099

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2000

(72)Inventor : KAWAHARA KEIZO
YAMADA TAKATOSHI
NOBUTANI TETSUYA
SAKAGUCHI YOSHIMITSU
NAGAYOSHI TETSUYASU
KACHI ATSUSHI
IMAHASHI SATOSHI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ORIGINAL PLATE FOR FLEXOGRAPHY BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide photosensitive resin composition and original plate for flexography board which can form the flexography board which can suppress image fatness (dot gain) and obtain an excellent image reproducibility.

SOLUTION: The photosensitive resin composition has features to contain a conjugated a diene ethyleny polymer in which an ethyleny unsaturated group combines with the end and/or the side-chain of conjugated diene polymer and have the number averaged molecule weight is between 1000 and 10000, and Z-averaged molecular weight/number averaged molecular weight is between 3.0 and 20.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-196479

(P2002-196479A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 2	G 0 3 F 7/00	5 0 2 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	2 H 0 9 6
299/00		299/00	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1 4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-395099 (P2000-395099)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 河原 恵造

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山田 孝敏

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびフレキシ印刷版用原版

(57) 【要約】

【課題】 画像太り (ドットゲイン) が抑制され、優れた画像再現性が得られるフレキシ印刷版を形成し得る感光性樹脂組成物及びフレキシ印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 共役ジエン系重合体の末端および/または側鎖にエチレン性不飽和基が結合した重合体であって、数平均分子量が1000以上、10000以下で、Z平均分子量/数平均分子量が3.0以上、20.0以下の分子量分布を有する共役ジエン系エチレン性重合体を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン系重合体の末端および／または側鎖にエチレン性不飽和基が結合した重合体であって、数平均分子量が1000以上、10000以下で、Z平均分子量／数平均分子量が3.0以上、20.0以下の分子量分布を有する共役ジエン系エチレン性重合体を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 共役ジエン系エチレン性重合体のZ平均分子量／数平均分子量が3.0以上、6.0以下である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物を用いてなるフレキシ印刷版用原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性樹脂組成物およびフレキシ印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】フレキシ印刷は水性インキやアルコールを含有する粘度の低いインキを使用するため環境衛生面で好ましく、また、簡便な印刷機で印刷でき、生産性（印刷効率）が高いという利点を有する。しかし、油性インキを使用する凸版印刷、平板印刷、グラビア印刷等に比べて画像再現性が劣るため、画像再現性の向上が望まれている。

【0003】フレキシ印刷における画像再現性が凸版印刷、平板印刷、グラビア印刷等のそれに比べて劣るという問題は、印刷版がゴム弾性を有し、かつ、比較的大きな厚み（約1～7mm）を有することから、印刷時（印刷版が被印刷体に接触してインキが被印刷体に転移する際）の印刷版の変形が大きく、印刷画像が印刷版の原画像に対して大きくなる（所謂、ドットゲインが生じやすい）ことが主な原因である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑み、画像再現性に優れたフレキシ印刷版を形成し得る感光性樹脂組成物およびフレキシ印刷版用原版を提供することを課題とする。また、画像再現性および耐刷性に優れたフレキシ印刷版を形成し得る感光性樹脂組成物およびフレキシ印刷版用原版を提供することを課題とする。さらにまた、硬化前の取扱い性と硬化反応後の硬度のバランスを両立し得る感光性樹脂組成物及びフレキシ印刷用原版を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は以下の特徴を有している。

（1）共役ジエン系重合体の末端および／または側鎖にエチレン性不飽和基が結合した重合体であって、数平均分子量が1000以上、10000以下で、Z平均分子量／数平均分子量が3.0以上、20.0以下の分子量分布を有する共役ジエン系エチレン性重合体を含有する

ことを特徴とする感光性樹脂組成物。

（2）共役ジエン系エチレン性重合体のZ平均分子量／数平均分子量が3.0以上、6.0以下である上記

（1）記載の感光性樹脂組成物。

（3）上記（1）または（2）記載の感光性樹脂組成物を用いてなるフレキシ印刷版用原版。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、共役ジエン系重合体の末端および／または側鎖にエチレン性不飽和基が結合し、かつ、GPC測定による数平均分子量が1000以上、10000以下（好ましくは1000以上、8000以下）で、Z平均分子量／数平均分子量が3.0以上、20.0以下の分子量分布を有する共役ジエン系エチレン性重合体と光重合開始剤とを必須成分として含有する。共役ジエン系エチレン性重合体は、共役ジエン系重合体によるゴム弾性とエチレン性不飽和基による光重合性とを有する。すなわち、それ自体が光重合性（架橋反応性）を有するゴム弾性高分子化合物であり、組成物の充填ポリマー（可溶性ポリマー）の全部または一部として使用される。

【0007】すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、上記特定の分子量分布の共役ジエン系エチレン性重合体を含有することにより、適度な弾性と十分な硬度を有する架橋硬化物が得られる。従って、当該樹脂組成物によりフレキシ印刷版用原版を作成し、これに露光・現像を行うと、光硬化部（画像部）は弾性を有しながらも変形しにくく、しかも、優れた機械的強度を有するものとなり、画像タリ（ドットゲイン）が抑制されて優れた画像再現性が得られ、しかも、耐刷性も向上する。光照射して得られる硬化部は、適度な弾性を有しながら、十分な硬度と耐衝撃性を発現する好ましい架橋構造を形成する。従って、当該感光性樹脂組成物からなる原版に露光・現像して得られるフレキシ印刷版は、ドットゲインが小さく優れたインキの受理転移性（優れた画像再現性）を示し、しかも、良好な耐刷性を示すものとなる。共役ジエン系エチレン性重合体の数平均分子量が1000未満では、分子量が低く、粘度が小さくなるため、光硬化前の刷版原版が柔らかくなり、取り扱い性が悪く、また光硬化後も、架橋密度が高いため、硬くなりすぎ、10000より大きい場合は、架橋密度が低く、光反応性が低下し、刷版全体が柔らかくなってしまふ。また、Z平均分子量／数平均分子量が3.0未満の場合、高分子量成分が少ないため、高分子量成分と低分子量成分との好ましいのバランスが得られず、良好な印刷物が得られなくなる。また、20.0より大きい場合、高分子量成分が多くなりすぎて、レリーフの硬度が高くなり、良好な印刷物が得られない。

【0008】共役ジエン系エチレン性重合体のZ平均分子量／数平均分子量は3.0以上、6.0以下が好ましく、特に好ましくは3.0以上、5.0以下であり、か

かる好ましい範囲内にあれば、特に樹脂組成物の硬化前の取扱い性と硬化反応後の硬度のバランスのよい組成物となる。

【0009】なお、共役ジエン系エチレン性重合体の上記数平均分子量、Z平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、ポリスチレン標準試料の検量線に基づいて算出した値である。

【0010】共役ジエン系エチレン性重合体を構成する共役ジエン系重合体は、共役ジエン不飽和化合物の単独重合体または共役ジエン不飽和化合物とモノエチレン性不飽和化合物との共重合体によって構成される。かかる共役ジエン不飽和化合物の単独重合体または共役ジエン不飽和化合物とモノエチレン性不飽和化合物との共重合体としては、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、クロロブレン重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン-スチレン共重合体等が挙げられる。これらのうちゴム弾性と光硬化性の点で、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体が好ましく、特に好ましくはブタジエン重合体、イソブレン重合体である。

【0011】共役ジエン系重合体の末端および／または側鎖エチレン性不飽和基を導入する方法は特に限定されないが、例えば、①過酸化水素を重合開始剤として得られた水酸基末端共役ジエン系重合体の末端の水酸基に（メタ）アクリル酸等のモノエチレン性不飽和カルボン酸を脱水反応によりエステル結合させる、若しくは、（メタ）アクリル酸メチルや（メタ）アクリル酸エチル等のモノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステルをエステル交換反応によりエステル結合させる方法、②共役ジエン化合物と少なくとも一部に不飽和カルボン酸（エステル）を含むエチレン性不飽和化合物を共重合して得られた共役ジエン系重合体にアリルアルコール、ビニルアルコール等のエチレン性不飽和アルコールを反応させる方法、等が挙げられる。

【0012】本発明において使用する共役ジエン系エチレン性重合体の数平均分子量、Z平均分子量は、該重合体の製造する原料の共役ジエン系重合体の数平均分子量、Z平均分子量を制御することによって得ることができる。すなわち、共役ジエン系エチレン性重合体の目的の特定の数平均分子量及びZ平均分子量は、共役ジエン系重合体の数平均分子量が2000～50000、Z平

均分子量が2000～200000のものをを用いることにより、得ることができる。しかし、反応時の副反応等によって分子量分布の広い生成物が得られることが多いため、分子量分布の広い反応生成物を良溶媒／貧溶媒使用による溶解性差を利用した分子量分別を行う方法で、目的の特定の分子量分布の共役ジエン系エチレン性重合体を分離採取するようにしてもよい。

【0013】共役ジエン系エチレン性重合体におけるエチレン性不飽和基の量は、重合体中に0.005～2.0m当量/gが好ましく、特に好ましくは0.01～2.0m当量である。2.0m当量/gより多いと硬度が高くなりすぎて十分な弾性が得難くなり、0.005m当量/gより少ないと、反応性が小さくなって画像再現性が低下する傾向を示す。

【0014】光重合開始剤は、この種の分野で使用されている公知の化合物を使用できる。例えば、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、 α -ジケトン類、アシロイン類、アシロインエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、多核キノン類、チオキサントン類、アシルフォスフィン類等が挙げられ、具体的には、ベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、ジアセチル、ベンゾイン、ヒパロイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、アントラキノ、1,4-ナフトキノ、2-クロルアントラキノ、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、アシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。光重合開始剤の使用量は組成物全体当たり0.01～10重量%が好ましく、特に好ましくは0.5～5重量%である。0.01重量%より少ない場合は印刷版全体の硬化性が不十分となり、10重量%を超えると内部フィルター的な働き（すなわち、表面が先に反応し、光が届きにくくなる）が強くなり印刷版内部の硬化不十分を生じやすい。

【0015】本発明の感光性樹脂組成物は、共役ジエン系エチレン性重合体および光重合開始剤を必須成分とするが、これら以外に、以下に記載する充填ポリマー（疎水性ポリマーおよび／または親水性ポリマー）、光重合性不飽和化合物、熱重合禁止剤、添加剤（可塑剤等）等を含有することができる。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物において、充填ポリマー（可溶性ポリマー）には疎水性のもの、親水性のものの両者が使用可能であり、これらは概ねゴム弾性を有するものが好ましい。疎水性ポリマーとしては、通常、非架橋の疎水性ポリマーが使用され、例えば、共役ジエン系不飽和重合体、共役ジエン鎖を含まないエラストマー等が挙げられる。共役ジエン系不飽和重合体としては、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、クロロブ

レン重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン-スチレン共重合体等の共役ジエン化合物の単独重合体または共役ジエン化合物とモノエチレン性不飽和化合物との共重合体が挙げられる。共重合体の場合、形態はランダム、ブロック、グラフトのいずれでもよい。共役ジエン鎖を含まないエラストマーとしては、エチレンプロピレングム、ブチルゴム等のオレフィン系ゴム、アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリエーテル共重合ポリエステル等の各種エラストマーの他、エピクロロヒドリン重合体、エピクロロヒドリン-アクリルグリシジルエーテル共重合体、エピクロロヒドリン-プロピレンオキシド共重合体、エピクロロヒドリン-プロピレンオキシド共重合体にアクリルグリシジルエーテルがさらに共重合したエピクロロヒドリンゴム（大阪ソーダ工業（株）のエピクロマー（商品名）、Goodrich（株）製のHYDRIN（商品名）、日本ゼオン（株）製のCECHRON（商品名）、ゼオスパン（商品名）、Hercules（株）製のHERCLO（商品名））、塩素化ポリエチレン（昭和電工（株）製のエラスレン（商品名）、大阪ソーダ工業（株）製のダイソラック（商品名）、Hoechst（株）製のHORTALITZ（商品名）、（株）Dow Chemical製のDow CPE（商品名））、塩素化エチレンプロピレングム、クロロスルホン化ポリエチレン等の塩素含有エラストマーが挙げられる。また、1、4-ペンタジエン、1、4-ヘキサジエン、4-メチル-1，5-ヘプタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、2，5-ノルボナジエン、1，6-シクロオクタジエン、2-エチレン-2，5-ノルボナジエン、2-イソプロベニル-2，5-ノルボナジエン、ジシクロペンタジエン、1，6-オクタジエン、1，7-オクタジエン、トリシクロペンタジエン及びジハイドロジシクロペンタジエニルオキシエチレン等から選ばれる少なくとも1種の非共役ジエン不飽和化合物と、エチレン、プロピレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン等から選ばれる少なくとも1種のモノエチレン性不飽和化合物との共重合等の非共役ジエン系不飽和重合体等も使用できる。これらの疎水性ポリマーは1種または2種以上のポリマーを混合して使用することができる。

【0017】親水性ポリマーは水現像性を付与する際に使用される。親水性ポリマーは架橋型ポリマー、非架橋

ポリマーのいずれも使用可能であり、また、通常、粒子状ポリマーが使用される。架橋型ポリマーとしては、例えば、特開平1-300246号公報等々に示されているラジカル乳化重合によって得られる部分内部架橋型の重合体が挙げられる。この部分内部架橋型重合体は脂肪族共役ジエン単量体40～95モル%、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸10～80モル%および少なくとも2個の付加重合可能な基を有する単量体0.1～10モル%を含有する単量体混合物をラジカル乳化重合することによって得られたものである。脂肪族共役ジエン単量体としては、ブタジエン、イソブレン、ジメチルブタジエン、クロロブレン等が挙げられる。 α 、 β -エチレン系不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラコン酸、プロトン酸等が挙げられる。少なくとも2個の付加重合可能な基を有する単量体としては、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。なお α 、 β -エチレン系不飽和カルボン酸のカルボキシル基は塩基性窒素原子含有化合物によって塩を形成していても良く、好ましい塩基性窒素原子化合物としては、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N，N-ジメチルアミノエトキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0018】架橋型親水性ポリマーの他の例として、特開平2-175702号公報等々に示されたコアシェルミクロゲルバインダーが挙げられる。これは10%以下のクロスリンクをもつコアと、酸で変性されたコポリマーからなり、水系で処理しうるクロスリンクをしていない外部シェルとの2つの領域をもつ粒子である。コアを形成するモノマー類としてはメチルメタクリレート、エチルアクリレート、メタアクリル酸、ブチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート、スチレンおよびアリルメタアクリレート、更にクロスリンク剤としてのブタンジオールアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。一方、シェルを形成する酸で変性されたコポリマーとしては、メタアクリル酸で変性したn-ブチルアクリレート等が挙げられる。コアシェルミクロゲルバインダーはこれらのモノマー類を用いて通常乳化重合により製造される。

【0019】架橋型または非架橋の親水ポリマーとして、特開平6-289610号公報等々に記されているラテックスも使用できる。このラテックスは少なくともモノエチレン性単量体および親水性官能基単量体を含む単量体混合物を乳化重合することによって得られたものである。モノエチレン性単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、

2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル類や、これらのアクリル酸エステル類に相当するメタクリル酸エステル類などが挙げられる。親水性官能基をもつ不飽和単量体としては、カルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基等の親水性官能基を1以上有する不飽和単量体が挙げられるが、洗い出し性の観点から、リン酸エステル基を有するものが好ましい。かかるリン酸エステル基含有不飽和単量体としては、リン酸エチレン(メタ)アクリレート、リン酸トリメチレン(メタ)アクリレート、リン酸プロピレン(メタ)アクリレート、リン酸テトラメチレン(メタ)アクリレート、リン酸(ビス)トリメチレン(メタ)アクリレート、リン酸(ビス)トリメチレン(メタ)アクリレート、リン酸(ビス)テトラメチレン(メタ)アクリレート、リン酸ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、リン酸(ビス)トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、リン酸(ビス)ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、単量体混合物中に、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル等のモノエチレン性単量体、エチリデンノルボルネン、プロベニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の非共役ジエン系単量体、1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエン系単量体を含有させてもよい。

【0020】上記記載の親水性ポリマー以外の水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基等の親水性基および/またはポリエチレングリコール鎖を有する各種親水性ポリマーを使用してもよく、かかる親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性ポリウレタン、水溶性ポリウレアウレタン、水溶性ポリエステル、水溶性エポキシ化合物、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンコポリマー、カルボキシル基含有ポリブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシル基含有ポリウレアウレタン、親水性ポリアミド、特開平3-72353号公報に記載されているポリマー等が挙げられる。

【0021】これらの親水性ポリマーは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。また、分子量は数平均分子量(GPC)で1000~100000が好ましく、特に好ましくは2000~80000である。

【0022】充填ポリマー(疎水性ポリマーおよび/または親水性ポリマー)は、共役ジエン系エチレン性重合体に対して通常10~80重量%、好ましくは15~50重量%使用される。

【0023】光重合性不飽和化合物は分子量が500以下のエチレン性不飽和基を有する光重合可能な化合物であり、少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基を末端および/または側鎖に有する化合物が好ましい。具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、PEG#400ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、PEG#200ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロバントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ライトエステルP-2M(共栄社化学(株)製、商品名)、ペンタエリスリトールの3モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、特にアルキレングリコール系およびアルキレンエーテル系の架橋性(架橋剤として働く)化合物が好ましい。これらの光重合性不飽和化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよく、その使用量は共役ジエン系エチレン性重合体に対して0.5~10重量%が好ましく、特に好ましくは1~8重量%である。

【0024】熱重合禁止剤は組成物の保存安定性を向上させる目的で使用される。具体例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-*t*-ブチルヒドロキノン、カテコール、*p*-*t*-ブチルカテコール、*p*-メトキシフェノール、*p*-*t*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*m*-クレゾール、ピロガロール、 β -ナフトール等のヒドロキシ芳香族化合物；ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン、*p*-トルキノン、*p*-キシロキノン等のキノン類；ニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、2-メチル-2-ニトロソプロパン、 α -フェニル-*t*-ブチルニトロソ、5,5-ジメチル-1-ピロリン-1-オキシド等のニトロ化合物またはニトロ化合物；クロラニル-アミン系、ジフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、フェノール- α -ナフチルアミン、ビリジン、フェノチアジ

ン等のアミン類；ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルトラスルフィド等のスルフィド類；1，1-ジフェニルエチレン、 α -メチルチオアクリロニトリル等の不飽和化合物；チオニンプルー、トルイジンブルー、メチレンブルー等のチアジン染料；1，1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1，3，5-トリフェニルフェルダジル、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、2，6-ジ-*t*-ブチル- α -(3，5-ジ-*t*-ブチル)-4-オキソ-2，5-シクロヘキサジェン-1-イリデン-*p*-トリオキシド等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を使用してもよく、その使用量は組成物全体当たり通常0.0001～5重量%、好ましくは0.001～3重量%である。

【0025】可塑剤としては、重合性不飽和結合を持たない化合物であれば特に限定されるものではなく、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパングリセリン、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレン、液状スチレン・ブタジエン共重合体、液状アクリロニトリル・ブタジエン共重合体などの室温で液状の化合物や、これらの水酸化物、カルボキシル化物等の変性体、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシルなどのフタル酸エステル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジブチルグリコールなどのアジピン酸エステル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジノニル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等のセバシン酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル等のトリメリット酸エステル、リン酸トリアミルなどの、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸などから誘導されるリン酸エステル系化合物、ポリエチレンアジベート、ポリプロピレンアジベート、ポリ(トリエチレングリコール)アジベートなどの、好ましくは数平均分子量500～3000のポリエステルが例示される。当該可塑剤は組成物全体当たり通常0～40重量%程度使用される。添加剤としては、可塑剤以外に酸化防止剤、充填剤等を使用してもよい。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物は上記各成分を溶解混合あるいは適当な溶媒に溶解混合して溶剤を除去する等任意の方法で作製する。本発明の感光性樹脂組成物からフレキシ印刷版用原版を作製する方法としては通常の方法を採用することができ、例えば、感光性樹脂組成物を接着層のコーティングされたポリエチレンテレフタレートフィルムと現像液に溶解する樹脂からなるスリップコート層のコーティングされたポリエチレンテレフタレートフィルムの間にはさみ加熱圧着する方法が用いられる。

【0027】フレキシ印刷用の印刷版は上記原版に検査ネガを当てて適切な露光条件で紫外線を照射した後、現

像液を用いて非画像部を除去することで作製される。現像液としては、一般的な炭化水素、エステル、ケトン、アミド、天然油、ハロゲン化炭化水素、アルコール等の有機溶剤や水系現像液が使用される。水系現像液は、生活用水一般を含むpH5.0～9.0の水が最適であり、アルカリ性化合物、界面活性剤、水溶性有機溶剤、場合によっては有機酸等を含有していてもよい。上記界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ等が最適であり、他に、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤が使用できる。環境保護、安全衛生の観点からは水系現像液を用いるのが好ましい。また、現像液は25～50℃で使用するのが好ましい。通常、上記現像後の版の表面に付着した現像液を除去するための乾燥を行った後、後露光が行われる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の記載において「部」は「重量部」を意味する。

【0029】(共役ジエン系エチレン性重合体の合成)
共役ジエン系エチレン性重合体-1

水酸基含有ポリブタジエン(数平均分子量2700、Z平均分子量13000)900部、アクリル酸100部、ヘプタン900部、トルエンスルホン酸10部存在下、60℃で反応させ、揮発成分を除去した。得られ合成物3部をトルエン10部に溶解し、エタノール10部を加えた後80℃で5分加熱し、25℃雰囲気下で2日放置した。2層分離した下層を取り出し、濃縮することにより共役ジエン系エチレン性重合体-1を得た。分子量の評価は、サイズ排除クロマトグラフィー(GPC)によりおこなった。測定装置は、SYSTEM-21(Shodex)、カラムは、GMH_{xL}-GMH_{xL}-G2000H_{xL}(TOSOH)を用いた。試料を約0.5%(W/V)の濃度でクロロホルムに溶解したものを測定溶液とし、注入量を200 μ l、流速0.7l、カラム温度40℃の条件で測定をおこなった。平均分子量、分子量分布の算出は、標準ポリスチレン(TOSOH)を用いてポリスチレン換算とした。数平均分子量(M_n)、Z平均分子量(M_z)はそれぞれ、 $M_n = \sum (M_i \cdot N_i) / \sum N_i$ 、 $M_z = \sum (M_i^3 \cdot N_i) / \sum (M_i^2 \cdot N_i)$ により求めた。ここで、Mは分子量、Nは分子数、iはi番目の保持容量を示す。得られた共役ジエン系エチレン性重合体-1の分子量は、M_n=6500、M_z=81000、M_z/M_n=12.5であった。

【0030】共役ジエン系エチレン性重合体-2

水酸基含有ポリブタジエン(数平均分子量2700、Z平均分子量13000)900部、アクリル酸エチル900部をシクロヘキサノール900部、酢酸リチウム10部存在下70℃でエステル交換反応させて後、揮発成分を除

去した。得られた合成物を実施例1と同様に処理して、共役ジエン系エチレン性重合体-2を得た。該共役ジエン系エチレン性重合体-2の分子量を前記と同様に測定したところ、 $M_n = 5700$ 、 $M_z = 37000$ 、 $M_z/M_n = 6.5$ であった。

【0031】共役ジエン系エチレン性重合体-3

水酸基含有ポリイソブレン（数平均分子量2700、Z平均分子量130000）900部を用い、他は実施例1と同様に合成処理することにより、共役ジエン系エチレン性重合体-3を得た。該共役ジエン系エチレン性重合体-3の分子量を前記と同様に測定したところ、 $M_n = 5700$ 、 $M_z = 110000$ 、 $M_z/M_n = 19.3$ であった。

【0032】共役ジエン系エチレン性重合体-4

トルエン10部に共役ジエン系エチレン性重合体-1を3部溶解し、エタノール10部を加えたのち、80℃で5分間加熱し、25℃雰囲気下で2日放置した。2相分離した上層を分取し、濃縮することで共役ジエン系エチレン性重合体-4を得た。該共役ジエン系エチレン性重合体-4の分子量を前記と同様に測定したところ、 $M_n = 4400$ 、 $M_z = 19000$ 、 $M_z/M_n = 4.3$ であった。

【0033】共役ジエン系エチレン性重合体-5

トルエン10部に共役ジエン系エチレン性重合体-2を3部溶解し、エタノール10部を加えたのち、80℃で5分間加熱し、25℃雰囲気下で2日放置した。2相分離した上層を分取し、濃縮することで共役ジエン系エチレン性重合体-5を得た。該共役ジエン系エチレン性重合体-5の分子量を前記と同様に測定したところ、 $M_n = 4400$ 、 $M_z = 22000$ 、 $M_z/M_n = 5.0$ であった。

【0034】（実施例1）ポリテトラメチレングリコール（PTG-850）10部、ジメチロールプロピオン酸35部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アミノ基含有ニトリルブタジエン（ATBN-1300X32）35部、ヘキサメチレンジイソシアナート25部を反応して得られた親水性ポリマー10.5部、ニトリルブタジエンゴム（NIPOL-1042）33部、ブタジエンゴム（BR02LL）22部、共役ジエン系エチレン性重合体-1を29部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート3部、ジメチルベンジルケタール2部、ハイドロキンモノメチルエーテル0.1部をトルエン40部、水10部とともに加圧ニーダーを用いて105℃で混練し、その後トルエンと水を減圧除去した。得られた感光性樹脂組成物を厚さ125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にポリエステル系接着層をコーティングしたフィルムと、同じポリエチレンテレフタレートフィルム上に粘着防止層（ポリビニルアルコール）をコーティングしたフィルムで挟み（接着層、粘着防止層が感光性樹脂組成物と接触するように）、ヒ-

トプレス機で105℃、100kg/cm²の圧力で1分間加圧することにより厚さ1.7mmの感光性樹脂原版を作成した。得られた原版を剥離し、網点200線1%~95%、最小独立点直径100 μ m、最小凸文字1ポイント、最小抜き文字1ポイント、ベタ画像、ステップガイドを含む検査ネガをあて、365nmにおける照度17.5W/m²（Anderson&Vreeland社製ランプFR20T12-BL-9-BP）を用いて裏露光と表露光をおこないネガフィルムを除去し、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ4重量%を含有する40℃の中性水で12分間現像し、60℃で20分間乾燥した。

【0035】得られた印刷版は、レリーフ深度が0.8mmであり、水性インキによる印刷で、網点200線1%~95%、最小独立点直径100 μ m、最小独立線幅が30 μ m、最小抜き線幅100 μ m、最小凸文字1ポイント、最小抜き文字1ポイント、を再現する従来のフレキソ刷版では実現しえない画像再現性が得られた。

【0036】（実施例2）実施例1において、共役ジエン系エチレン性重合体-1のかわりに共役ジエン系エチレン性重合体-2を用いた以外は実施例1と同様にして、フレキソ刷版を作製した。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0037】（実施例3）実施例1において、ニトリルブタジエンゴムのかわりにシス-イソブレンゴム（IR-310）を用いた以外は実施例1と同様にして、フレキソ刷版を作製した。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0038】（実施例4）実施例1において、ブタジエンゴムのかわりにシス-イソブレンゴム（IR-310）、共役ジエン系エチレン性重合体-1のかわりに共役ジエン系エチレン性重合体-3を用いた以外は同様にして、フレキソ刷版を作製した。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0039】（実施例5）塩素化ポリエチレン（H-135）45部、ブタジエンゴム（BR02LL）14部、共役ジエン系エチレン性重合体-1を25部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート5部、実施例1で使用した親水性ポリマー10部を用い、実施例1と同様にして、組成物の調製、原版およびフレキソ印刷版の作製を行った。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0040】（実施例6）リン酸エステル基含有ランダム共重合体（単量体組成=ブタジエン65%/メチルアクリレート4%/リン酸エチレンメタクリレート20%/スチレン10%/ジビニルベンゼン1%）40部、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン型ブロック共重合体27部、液状ポリブタジエン（PB1000）15部、共役ジエン系不飽和化合物-2を10部、ベンジルジメチルケタール1部、1,6-ヘキサジオール

ジメタクリレート7部を加圧ニーダーを用いて熔融混練し、感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、原版およびフレキシ印刷版の作製を行った。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0041】(実施例7) 実施例6において、リン酸エステル基含有ランダム共重合体のかわりにカルボキシ基含有コアシェルマイクロゲル(コア: 2-エチルヘキシルアクリレート89部/アリルアクリレート1部/1, 4ブタンジオール8部の共重合体、シェル: n-ブチルアクリレート80部/メタクリル酸20部の共重合体、コアとシェルの反応比率は2/1)を用いた以外は実施例6と同様にして、組成物の調製、原版およびフレキシ印刷版の作製を行った。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0042】(実施例8) ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン型ブロック共重合体60部、共役ジエン系エチレン性重合体-3を30部、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート8部、ベンジルジメチルケタール2部を加圧ニーダーで105℃で混練して感光性樹脂組成物を調製した後、実施例1と同様にして原版を作製後、該原版現像液としてオブチゾル(DuPont社フレキシ版用溶剤)を用いた以外は実施例1と同様にして露光、現像を行ってフレキシ印刷版を作製した。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0043】(実施例9) 実施例8において、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン型ブロック共重合体のかわりに、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン型ブロック共重合体、共役ジエン系エチレン性重合体-3のかわりに共役ジエン系エチレン性重合体-2を用いた以外は実施例8と同様にして組成物の調製、原版およびフレキシ印刷版の作製を行った。得られた印刷版は、実施例1と同様の画像再現性を示した。

【0044】(実施例10) ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン型ブロック共重合体63部、共役ジエン系エチレン性重合体-4を30部、ヘキサメチレンジアクリレート5部、ベンジルジメチルケタール2部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部、ジ-*n*-ブチルクレゾール0.5部を加圧ニーダーで105℃で混練し感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物から実施例1と同様にして原版およびフレキシ印刷版を作製した。得られた印刷版は、レリーフ深度が0.9mmで、水性インキによる印刷で、網点200線1%~95%、最小独立点直径100μm、最小独立線幅が30μm、最小抜線幅100μm、最小凸文字1ポイン

ト、最小抜文字1ポイントを再現する優れた画像再現性が得られた。更に、同印刷版を用いて200万部の印刷を行ったが、画像再現性に変化は認められなかった。

【0045】(実施例11) 実施例10において、共役ジエン系エチレン性重合体-4のかわりに共役ジエン系エチレン性重合体-5を30部使用した以外は、実施例10と同様にして組成物の調製、原版およびフレキシ印刷版の作製を行った。得られた印刷版は、実施例10と同様の画像再現性および耐刷性を示した。

【0046】(実施例12) ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン型ブロック共重合体60部、共役ジエン系エチレン性重合体-4を30部、ヘキサメチレンジメタクリレート8部、ベンジルジメチルケタール2部を加圧ニーダーで105℃で混練し感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を厚さ200μmの鉄板と、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に粘着防止層(ポリビニルアルコール、プロピレングリコール、界面活性剤を含有)をコーティングしたフィルムで挟み(接着層、粘着防止層が感光性樹脂組成物と接触するように)、ヒートプレス機で105℃、100kg/cm²の圧力で1分間加熱加圧することにより厚さ0.5mmの光硬化性コート膜を作製した。365nm光における照度17.5w/m²(Anderson A Vreeland社製ランプFR20T12-BL)-BPを用いてコート層を硬化させた。コート層表面を島津製作所製ダイナミック超微小硬度計を用い、試験モードとして軟質材料用試験(モード3)を選定し、荷重2.5gfで表面ダイナミック硬度を測定したところ、0.30と保護層として要求される十分な硬度を有していた。また、コート層の作製においても、成形性に問題のない取り扱いやすいものであった。

【0047】(実施例13) 共役ジエン系エチレン性重合体-4のかわりに共役ジエン系エチレン性重合体-5を30部使用した以外は実施例12と同様にしてコート層を作製した。コート層の表面ダイナミック硬度は0.30で、保護層として要求される十分な硬度を有していた。

【0048】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物によれば、優れた画像再現性を示すフレキシ印刷版を得ることができる。また、画像再現性および耐刷性に優れたフレキシ印刷版を得ることができる。さらにまた、硬化前の取扱い性と硬化反応後の硬度のバランスを両立し得る感光性樹脂組成物及びフレキシ印刷用原版を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 信谷 哲也
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 坂口 佳充
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 永良 哲庸
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 加地 篤
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 今橋 聡
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA12 AA13 AB02 AC01
AD01 BC81 BC92 BC93 BD45
2H096 AA02 BA06 EA02
4J011 AA05 AC04 CA01 CA08 QB01
QB04 QB05 QC03 UA01 VA01
WA01
4J027 AA03 AA04 AJ01 BA01 BA19
CA08 CA09 CA10 CB10 CC05
CD10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.